

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

28 September 2000 (28.09.00)

International application No.

PCT/JP00/00323

Applicant's or agent's file reference

AB-150

International filing date (day/month/year)

24 January 2000 (24.01.00)

Priority date (day/month/year)

25 January 1999 (25.01.99)

Applicant

YOSHITAKE, Masaru et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

21 August 2000 (21.08.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Diana Nissen

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

IP0000323



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01M 8/02, 8/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/44060</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月27日(27.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00323</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月24日(24.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/16326 1999年1月25日(25.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</p> <p>吉武 優(YOSHITAKE, Masaru)[JP/JP] 国狭康弘(KUNISA, Yasuhiro)[JP/JP] 遠藤栄治(ENDO, Eiji)[JP/JP] 柳沢栄治(YANAGISAWA, Eiji)[JP/JP] 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 泉名謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称 固体高分子型燃料電池及びその製造方法

(57) Abstract

A solid polyelectrolyte fuel cell comprising catalyst layers disposed on the opposite faces of a solid polyelectrolyte consisting of ion exchange membranes, and collectors disposed on the outer sides of the layers, wherein the collectors are allowed to contain solvent-soluble fluorine-containing polymer (preferably, polymer having a fluorine-containing aliphatic ring structure) having substantially no ion exchange group, whereby the collectors can have a high water repellence for an extended period, and the fuel cell can operate with a high, stable output efficiency for an extended period.

イオン交換膜からなる固体高分子電解質の両面に触媒層が配置され、さらにその外側に集電体が配置されてなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記集電体に、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体（好ましくは含フッ素脂肪族環構造を有する重合体）を含有させる。

上記構成により、集電体は長期的に高い撥水性を有することができ、固体高分子型燃料電池は、長期間安定して高出力密度で作動することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LV ラトヴィア	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	MC モナコ	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MD モルドヴァ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MG マダガスカル	TG トーゴ
BG ブルガリア	GN ギニア	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	マリ	TR トルコ
BY ベラルーシ	HR クロアチア	ML モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HU ハンガリー	MN モーリタニア	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	ID インドネシア	MR マラウイ	UA ウクライナ
CG コンゴ	IE アイルランド	MX メキシコ	UG ウガンダ
CH スイス	IL イスラエル	MZ モザンビーク	US 米国
CI コートジボアール	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IS アイスランド	NL オランダ	VN ユーゴスラヴィア
CN 中国	IT イタリア	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CR コスタ・リカ	J-P 日本	NZ ニュー・ジージーランド	ZW ジンバブエ
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン		
CZ チェッコ	DE ドイツ		
DF ドイツ			

明細書

固体高分子型燃料電池及びその製造方法

技術分野

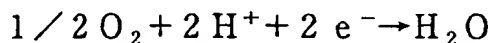
本発明は、特定の集電体を用いた固体高分子型燃料電池及びその製造方法に関する。

背景技術

水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響のほとんどない発電システムとして注目されている。近年検討されている固体高分子型燃料電池は、作動温度が常温から150℃程度までの低い温度であるが、きわめて高い出力が期待されている。この場合、燃料としてメタン、メタノール、ガソリン等を改質して得られる、二酸化炭素等を含む水素ガスが想定されている。

一方、固体高分子型燃料電池は作動温度が低いため、その排熱を補機動力等にご利用することは困難であり、せいぜい温水としての活用が見込まれる程度である。この点を補う意味でも固体高分子型燃料電池は、特に高い出力密度を確保することが必要である。また実用化にむけての課題として、燃料利用率及び空気利用率の高い運転条件下でも高エネルギー効率、高出力密度の性能が要求されている。

固体高分子型燃料電池における電解質としては、化学的安定性及び導電性の点から、主として超強酸であるパーフルオロカーボンスルホン酸型陽イオン交換膜が用いられている。このような酸性電解質を使用すると、空気極において下式の反応が起こり、水が生成する。



したがって、低作動温度、高電流密度及び高ガス利用率の条件下で固体高分子型燃料電池を作動させると、水が生成する空気極において水蒸気の凝縮により電極の閉塞現象（フラッディング）が起こりやすい。また、燃料極及び空気極に供給されるガスは、通常固体高分子電解質であるイオン交換膜の導電性を保つため、イオン交換膜が乾燥しないように湿潤して供給されている。したがって、この湿潤ガスによっても電極のフラッディングが起こる場合もある。

そのため、長期間燃料電池を安定して作動させるには、フラッディングが起こ

らないように、触媒層及び触媒層にガスを供給するための集電体に撥水性を付与することが必要である。特に、低温における高出力密度が期待される固体高分子型燃料電池では、集電体に撥水性を付与し、触媒層に対する十分なガス供給を確保することが重要である。

例えばカーボンペーパー又はカーボクロス等からなる集電体に撥水性を付与する方法としては、従来より集電体に含フッ素重合体を含有させる方法が知られている。該含フッ素重合体としては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等があり、いずれも溶媒に溶解しない樹脂である。なお、本明細書において、A／B共重合体とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とからなる共重合体を示す。

これらの含フッ素重合体を撥水化材料として集電体に含有させるには、例えば含フッ素重合体の粉体の分散液に集電体を構成するシートを含浸させ、300℃程度の温度で焼成する方法がある。通常、上記のような含フッ素重合体の分散液には分散剤として界面活性剤を使用しており、界面活性剤は焼成により除去される。界面活性剤は親水性物質のため、十分に除去しないと含フッ素重合体による十分な撥水効果が得られない。

上記の方法では、高温焼成が必要なため電極設計に対する制限が多い。例えば、通常触媒層には触媒被覆用のイオン交換樹脂が含まれるが、該イオン交換樹脂は耐熱温度が200℃程度である。したがって、集電体を触媒層と積層した状態で上記の焼成処理をすることはできず、集電体単独で焼成しなければならない。

また、上記の溶媒不溶な含フッ素重合体の粒径は、一次粒径で0.1 μm 以上であり、これが粉体として使用される場合は通常造粒されているため平均二次粒径は数 μm ～500 μm 程度である。したがって、上記の溶媒不溶な含フッ素重合体は集電体に含有させた場合、少量では連続的に存在できず、集電体は局所的にしか撥水性を有しない。

そのため、燃料電池を使用するにつれ集電体の含フッ素重合体が存在しない部分は徐々に湿潤し、そこから湿潤域が広がり、集電体全体の撥水性が大幅に低下

していく。したがって集電体の細孔部は水によって閉塞され、触媒層に対するガスの供給が妨げられ、濃度過電圧が増大して出力電圧が大幅に低下する問題がある。また、上記の含フッ素重合体は形状がほぼ球状であり、焼成処理しても集電体を構成するシートとの結着力は弱く、長期間使用すると一部含フッ素重合体が脱落する問題もある。

そのため、集電体全体に持続的に十分な撥水性を付与するには、大量の含フッ素重合体が必要とされる。しかし、上記の溶媒に不溶な含フッ素重合体は、電気絶縁性であり、集電体中に大量に含まれると集電体の抵抗が増大する。さらに含フッ素重合体粒子自体が集電体の細孔を閉塞する問題もある。

そこで本発明は、従来に比べ撥水性が高く長期的に十分な撥水性を維持できる固体高分子型燃料電池用集電体を提供することにより、出力密度が高く長期的に性能が安定している固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、イオン交換膜からなる固体高分子電解質の両面に触媒層が配置され、さらに該触媒層の外側に集電体が配置されてなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記集電体は、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体が表面に付着した多孔質シートからなることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

また、本発明は、イオン交換膜からなる固体高分子電解質の両面に触媒層を配置し、さらに該触媒層の外側に多孔質シートからなる集電体を配置する固体高分子電解質型燃料電池の製造方法において、前記集電体は、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体を溶媒に溶解した溶液を前記多孔質シートに含浸させることにより、又は噴霧することにより、前記多孔質シートに前記含フッ素重合体を付着させて得ることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明における集電体は、撥水性を有するように、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体を含有する。本明細書において、溶媒可溶性含フッ素重合体とは、当該含フッ素重合体を溶解できる溶媒が存在する含フッ素重

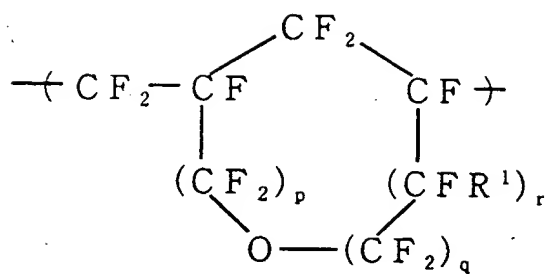
合体をいい、その溶媒は特に限定されない。しかし、燃料電池の電極反応における反応物や生成物となりうるアルコールや水等の溶媒にはほとんど溶解しない含フッ素重合体であることが好ましい。

本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は部分的にフッ素化されたものでも全部の水素原子がフッ素化されたものでもよいが、固体高分子型燃料電池の使用温度範囲では固体状態であることが好ましく、具体的には常温から150℃までの範囲で固体状態であることが好ましい。

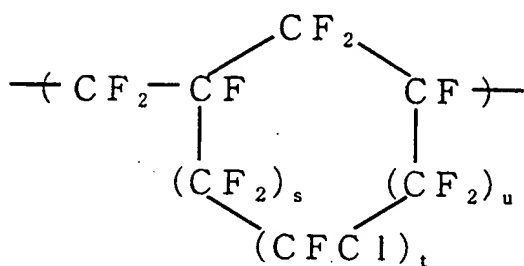
また、本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は実質的にイオン交換基を有しないが、ここでいうイオン交換基は具体的にはスルホン酸基、カルボン酸基等である。ここで、実質的にイオン交換基を有しないとは、溶媒可溶性含フッ素重合体に含まれるイオン交換基が0.1ミリ当量/g乾燥樹脂以下であることをいい、特には0.05ミリ当量/g乾燥樹脂以下であることが好ましい。

前記溶媒可溶性含フッ素重合体としては、分子内に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体が好ましい。分子内に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、その分子構造に起因する分子のねじれにより結晶化しにくく、フッ素系溶剤に可溶である。分子内に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体の例としては、下記式1、式2、式3又は式4で表される重合単位を含む重合体が挙げられる。また具体的に例示すると、下記式5～式11のいずれかで表される重合単位を含む含フッ素重合体が好ましい。また、式12又は式13で表される重合単位を含む含フッ素重合体も好ましい。

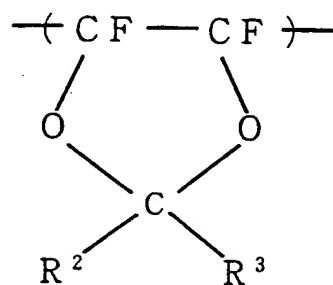
ただし、式1において、 R^1 はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 p は0～5の整数であり、 q は0～4の整数であり、 r は0又は1であり、 $p+q+r$ は1～6であり、式2において、 s 、 t 、 u はそれぞれ独立に0～5の整数であり、 $s+t+u$ は1～6であり、式3において、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、式4において v は1又は2である。



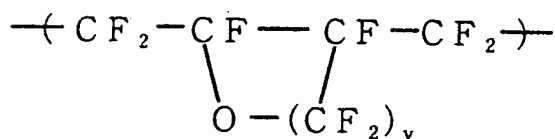
... 式1



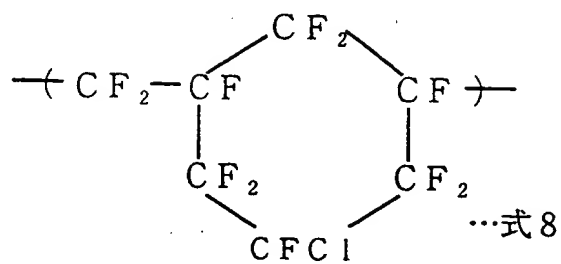
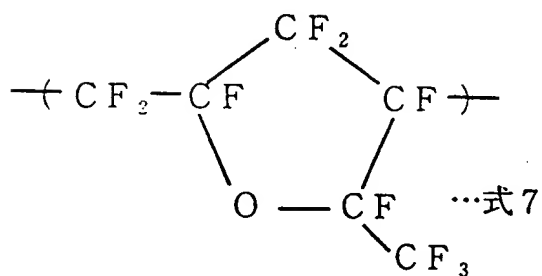
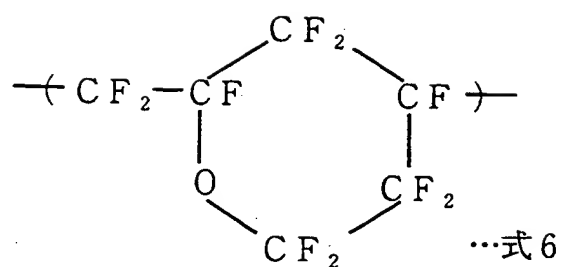
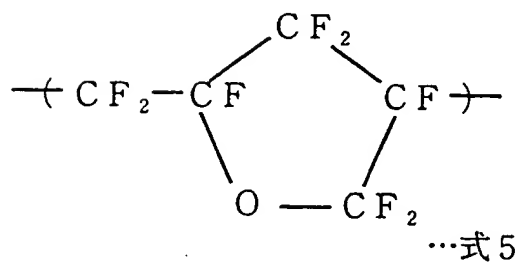
... 式2

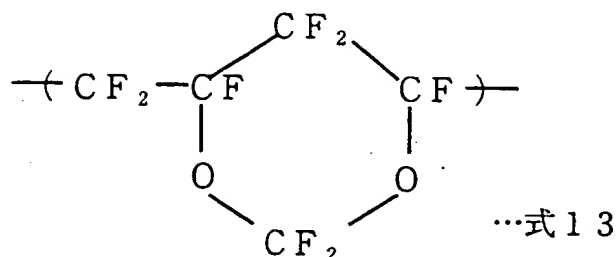
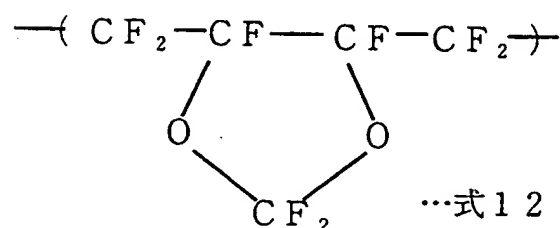
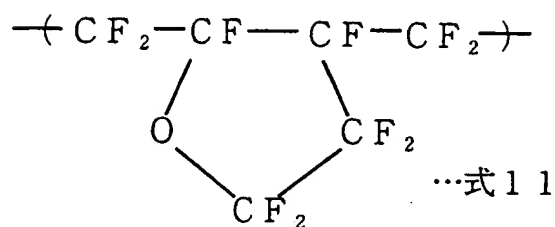
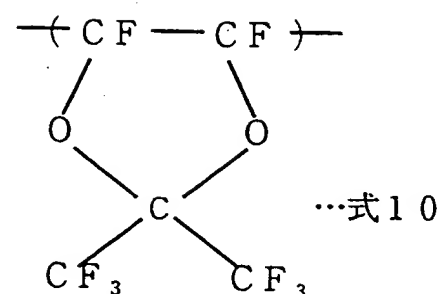
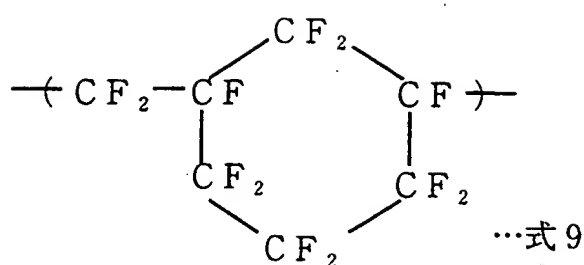


... 式3



... 式4





本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は、式5～式13のいずれかで表される重合単位の単独重合体も好ましいが、これらの重合単位の2種以上を含む共重合体も好ましい。また、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素環構造を有しない単量体に基づく重合単位が含まれる共重合体であってもよい。

これらの含フッ素重合体を溶解できる溶媒は、主に含フッ素溶媒である。例えば、パーフルオロベンゼン、ジクロロペンタフルオロプロパン、アフルード（商品名、旭硝子社製の含フッ素溶剤）、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）等が挙げられる。含フッ素重合体を溶解した溶液の濃度は、溶液全質量の0.01～50%とできる。

また、本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体の分子量は2千～20万程度、特に5千～1万程度であることが好ましい。含フッ素重合体の溶液は質量濃度が等しい場合、一般に分子量が大きいものを溶解した溶液ほど粘度が高い。上

記範囲の分子量の溶媒可溶性含フッ素重合体を使用する場合、溶媒に溶解した溶液は濃度を調整すれば集電体を構成する多孔質シートへの浸透性に優れる粘度にできる。したがって、前記シートをこの溶液に含浸させても、前記シートにこの溶液を噴霧しても、前記シートに容易に撥水性を付与できる。また上記範囲の分子量を有する溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液は造膜性を有しており、該溶液を乾燥して得られる被膜は耐久性にも優れる。

本発明において、溶媒可溶性含フッ素重合体の集電体を構成する多孔質シートへの物理的付着力を高めるには、該シートに含フッ素重合体溶液を噴霧、含浸等の方法により含有させた後、100～250℃程度、より好ましくは150～200℃にて焼成することが好ましい。このときの焼成雰囲気は特に限定されないが、真空中又は不活性ガス雰囲気中であることが好ましい。含フッ素重合体溶液には除去すべき界面活性剤等が含まれていないので、触媒層に含まれるイオン交換樹脂の分解温度より低い温度でシートへの付着力を高められる。したがって、集電体を触媒層と一体化した後に焼成してもよい。また、溶媒可溶性含フッ素重合体は、水素原子が全部フッ素化されていると耐薬品性に優れ、酸化・還元雰囲気でも安定なので好ましい。

本発明では、集電体中に溶媒可溶性含フッ素重合体を含有させるが、さらに触媒層中にも溶媒可溶性含フッ素重合体を含有させることが好ましい。触媒層に溶媒可溶性含フッ素重合体を含有させると撥水性がさらに高まり、フラッドイングをより効果的に抑制できる。そのため、燃料電池を長期的に使用してもより高出力を維持できる。このとき触媒層に含有させる溶媒可溶性含フッ素重合体は、集電体に含まれる溶媒可溶性含フッ素重合体と同じであっても異なってもよいが、集電体と同様に上に例示した溶媒可溶性含フッ素重合体が好ましい。

本発明において、集電体を構成する多孔質シートは炭素質材料からなることが好ましく、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロス（カーボン繊維を製織して布状としたもの）等が好ましい。この多孔質シートは、厚さは0.1～1mmであることが好ましく、空隙率は30～90%、特に70～80%であることが好ましい。集電体は厚すぎるとガスの拡散性が低下して燃料電池の出力が低下するおそれがある。また空隙率が低すぎても触媒層に効率良くガスが供給されない

。また、集電体の厚さが薄すぎたり空隙率が高すぎると、集電体の強度が低くなる。

本発明の固体高分子型燃料電池は、イオン交換膜からなる固体高分子電解質の両面に触媒層が配置され、さらにその外側に集電体が配置される。集電体は触媒層に直接接して配置されていても、ガス拡散層を介して接するように配置されていてもよい。

ガス拡散層には、例えばカーボン微粒子とP T F Eとからなる撥水性のシートが使用される。ガス拡散層は集電体とともに撥水性が付与されてもよい。集電体と触媒層の間にガス拡散層が存在すると、より均一に触媒層にガスを供給しやすい。また、集電体がカーボンペーパー等からなる場合、毛羽立ち等により触媒層やイオン交換膜を損傷させるおそれがあるが、ガス拡散層の存在により該損傷は防止できる。

溶媒可溶性含フッ素重合体を集電体に含有させる方法としては、例えば含フッ素重合体を溶解した溶液に集電体を構成する多孔質シートを含浸させた後、溶媒を除去する方法がある。また、前記多孔質シートの製造過程でその構成材料を含フッ素重合体溶液に含浸させてもよい。また、前記多孔質シートを触媒層と重ねていっしょに含フッ素重合体溶液に含浸させてもよい。溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液は界面活性剤を使用する必要がないので、溶媒を除去できる温度に加熱すれば、集電体に含フッ素重合体を付着させ、撥水性を付与できる。

さらに、溶媒可溶性含フッ素重合体を溶解できる溶媒は通常含フッ素カーボン系の溶媒であり、60℃以下の低沸点のことが多い。したがって、そのような低沸点の溶媒であれば含フッ素重合体溶液を含む多孔質シートを室温で放置するだけでも除去でき、きわめて簡単に多孔質シートを撥水化できる。

また、含フッ素重合体は溶液状で使用して集電体中に含有させるるので、溶液の粘度調整により集電体を構成する多孔質シートの細孔内部まで均一に含フッ素重合体をいきわたらせることができる。したがって、溶媒可溶性含フッ素重合体を用いれば、溶媒に不溶な含フッ素重合体に比べて少ない量で効率よく多孔質シート表面を被覆できる。さらに、燃料電池の長期的使用により集電体の撥水性が低下した場合にも、必要に応じて含フッ素重合体溶液の噴霧等の操作により再び

集電体に撥水性を付与できる。

本発明では、含フッ素重合体を溶解した溶液を使用するため、集電体を構成する多孔質シートは織布、不織布等の形状によらず、また当該シートの有する孔の大きさによらず、乾燥して溶媒が除去された後に存在する含フッ素重合体は当該シートの表面を被覆できる。したがって、どのような細孔構造のシートにも高い撥水性を付与できる。

また、本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は、集電体中に集電体全質量の0.001～60%、特に0.01～10%含有されることが好ましい。この範囲であれば、集電体は長期的に優れた撥水性を有する。

また、集電体を構成する多孔質シートを撥水化处理するとき、含フッ素重合体溶液は希釈溶媒により粘度を調整してもよい。該希釈溶媒としては、フルオロアルカン類、フルオロトリアルキルアミン類、フルオロアルキルテトラヒドロフラン類、ケトン類、エステル類、クロロエタン類、ベンゼン誘導体、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、フルオロカーボン類、ヒドロフルオロカーボン類、ヒドロクロロフルオロカーボン類等が挙げられる。

本発明における集電体は、初期の撥水性に優れるだけでなく、長期的に使用してもその撥水性が維持されるので、燃料電池の出力を長期間安定して高出力に維持できる。また、従来に比べ、効率良く撥水化できるため集電体に含まれる絶縁性樹脂である含フッ素重合体の量を少なくできる。そのため、集電体の電気抵抗を低下できるし集電体の空隙率も高められる。したがって、本発明における集電体はガス拡散性に優れ、低抵抗であり、空気極にも燃料極にも好適に使用できる。

本発明では、上記の集電体は空気極、燃料極のいずれにも使用でき、両方の電極に使用してもよいが、空気極では反応により水が生成し、特にフラッディングが起こりやすいので、少なくとも空気極には使用することが好ましい。空気極のみに上記の集電体を使用し、燃料極には従来の溶媒に不溶な含フッ素重合体により撥水化处理された集電体を使用しても長期的信頼性の高い燃料電池が提供できる。また、溶媒に不溶な含フッ素重合体と本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体とを併用して集電体中に含有させても、長期的に高い撥水性を有する集電体

が得られる。

以下に本発明を実施例（例1～4）及び比較例（例5、6）によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

〔例1〕

分子量約10万であり、式11で表される重合単位からなる重合体（以下、重合体Pという。）を、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）とパーフルオロ（トリブチルアミン）の質量比1：1の混合溶媒に、溶質濃度が全質量の2%となるように溶解した。この溶液にカーボンペーパー（商品名：TGP-H-060、東レ社製）を含浸し、上記重合体をカーボンペーパーの単位面積あたりに0.6mg/cm²存在するように付着させた。これを、室温（25℃）にて乾燥して溶媒を除去し、集電体とした。

カーボンブラック粉末に白金を全質量の40%担持した触媒と、エタノールと1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパンとの質量比で1：1の混合溶媒にイオン交換容量が1.1ミリ容量/g乾燥樹脂である $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 共重合体からなるイオン交換樹脂を分散させた溶液とを混合し、これを分散液Aとした。なお、この分散液A中の触媒とイオン交換樹脂とは質量比で0.75：0.25である。

次に、イオン交換樹脂として、イオン交換容量が0.91ミリ当量/g乾燥樹脂のものをを用いた以外は分散液Aと同様にして触媒が分散した液を作製し、これを分散液Bとした。

電解質膜としてはパーフルオロスルホン酸型のイオン交換膜（商品名：フレミオンR膜、旭硝子社製、イオン交換容量1.0ミリ当量/g乾燥樹脂、乾燥膜厚50μm）を使用した。このイオン交換膜に対して、水素極側には分散液Aを、空気極側には分散液Bを、それぞれ白金含有量が0.5mg/cm²となるように噴霧して触媒層を形成し、イオン交換膜の両面に触媒層が形成された膜・電極接合体を得た。この接合体を上記の集電体2枚の間に挟み、セルに組み込んで単セルを得た。

この単セルを用い、常圧（0.1MPa）でセル温度80℃にて、供給ガスは

水素／空気とし、ガス利用率は水素 70 %、空気 40 %として、 1.0 A/cm^2 の定電流で連続運転を行った。運転が始まってから 10 時間後、500 時間後及び 1000 時間後の出力電圧を測定した。結果を表 1 に示す。

[例 2]

例 1 で得られた集電体を真空中で 150°C で 1 時間焼成した。この焼成処理した集電体を用いた以外は例 1 と同様にして単セルを得た。この単セルを用い、例 1 と同様にして運転し例 1 と同様に出力電圧を測定した。結果を表 1 に示す。

[例 3]

重合体 P を、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）とパーフルオロ（トリブチルアミン）との質量比 1 : 1 の混合溶媒に、溶質濃度が全質量の 0.5 % となるように溶解した。この溶液にカーボンペーパー（商品名：TGP-H-060、東レ社製）を含浸し、上記重合体をカーボンペーパーの単位面積あたりに 0.3 mg/cm^2 存在するように付着させた。これを、 150°C で 1 時間焼成し、集電体とした。

集電体を用いた以外は例 1 と同様にして単セルを作製し、この単セルを用い、例 1 と同様にして運転し例 1 と同様に出力電圧を測定した。結果を表 1 に示す。

[例 4]

分散液 B に重合体 P を溶解し、これを分散液 C とした。分散液 C 中の触媒とイオン交換樹脂と重合体 P との質量比は 0.72 : 0.24 : 0.04 であった。空気極側に、分散液 B のかわりに分散液 C を用いた以外は例 1 と同様にして膜・電極接合体を作製した。

集電体としては例 2 で得られた集電体を用い、上記の膜・電極接合体を使用し、例 1 と同様にして単セルを得た。この単セルを用い、例 1 と同様にして運転し例 1 と同様に出力電圧を測定した。結果を表 1 に示す。

[例 5]

カーボンペーパーを含浸させる液を溶媒に溶解しない PTFE の分散液（商品名：AD-1、旭アイシーアイフロロポリマーズ社製）の希釈液とし、窒素中で 350°C にて焼成した以外は例 1 と同様にして集電体を得た。なお、集電体の単位面積あたりに付着する PTFE の量は 0.6 mg/cm^2 とした。

この集電体を用いた以外は例1と同様にして単セルを得た。この単セルを用い、例1と同様にして運転し例1と同様に出力電圧を測定した。結果を表1に示す。

[例6]

例4で得られた膜・電極接合体と、例5で得られた集電体を用い、例1と同様にして単セルを得た。この単セルを用い、例1と同様にして運転し例1と同様に出力電圧を測定した。結果を表1に示す。

表1

	単セルの出力電圧 (V)		
	10時間後	500時間後	1000時間後
例1	0.59	0.57	0.55
例2	0.59	0.58	0.57
例3	0.58	0.56	0.55
例4	0.61	0.61	0.60
例5	0.58	0.54	0.49
例5	0.59	0.56	0.53

産業上の利用の可能性

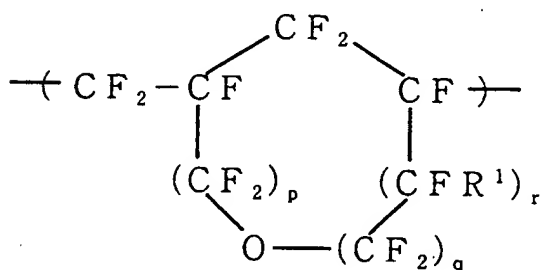
本発明では、溶媒可溶性含フッ素重合体を使用しているので、溶液により、集電体を構成する多孔質シートを撥水化処理できる。そのため、多孔質シートの形状、細孔構造等によらず少量で効率よくその表面を含フッ素重合体により被覆できる。また、含フッ素重合体溶液を含有させた多孔質シートは、溶媒を除去するだけで均一に優れた撥水性を長期的に得られる。さらに、集電体に溶媒可溶性含フッ素重合体を含有させて撥水性を付与する工程には高温での加熱が不要なため、集電体を含むガス拡散電極の設計上の自由度が高い。

本発明では上記のようにして得られる長期的に撥水性が高く低抵抗な集電体を使用するので、高出力密度で、出力特性の経時劣化の少ない固体高分子型燃料電池が提供できる。

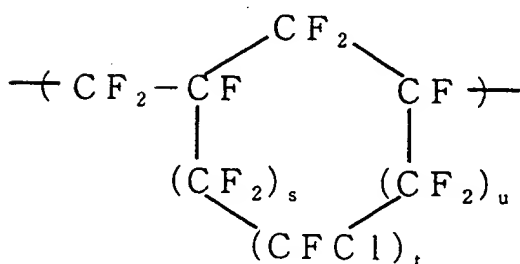
請求の範囲

1. イオン交換膜からなる固体高分子電解質の両面に触媒層が配置され、さらに該触媒層の外側に集電体が配置されてなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記集電体は、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体が表面に付着した多孔質シートからなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。
2. 前記溶媒含フッ素重合体は、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体である請求の範囲1に記載の固体高分子型燃料電池。
3. 前記含フッ素重合体は、下記式1、式2、式3又は式4で表される重合単位を含む請求の範囲2に記載の固体高分子型燃料電池。

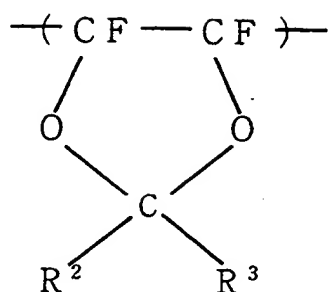
ただし、式1において、 R^1 はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 p は0～5の整数、 q は0～4の整数、 r は0又は1、 $p+q+r$ は1～6であり、式2において、 s 、 t 、 u はそれぞれ独立に0～5の整数、 $s+t+u$ は1～6であり、式3において、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、式4において v は1又は2である。



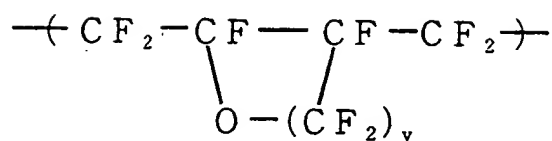
・・・式1



・・・式2

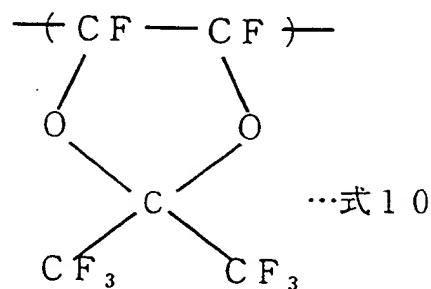
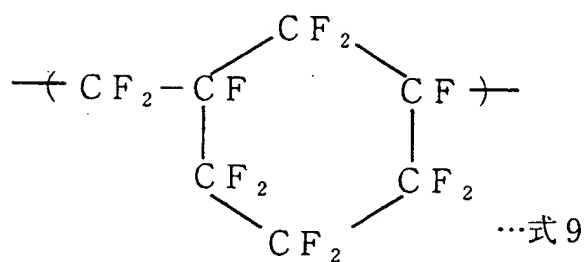
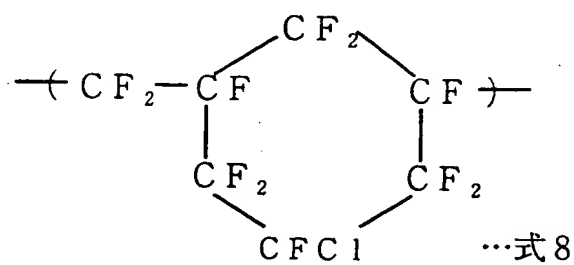
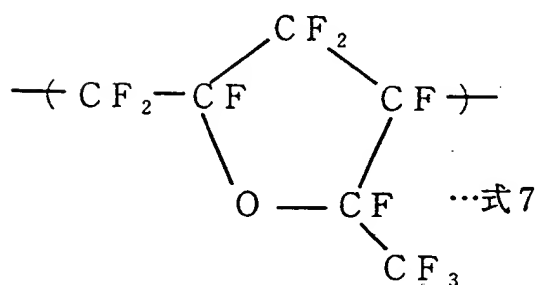
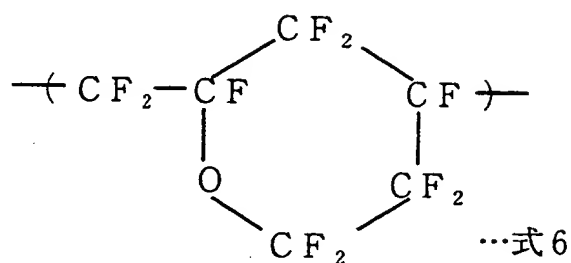
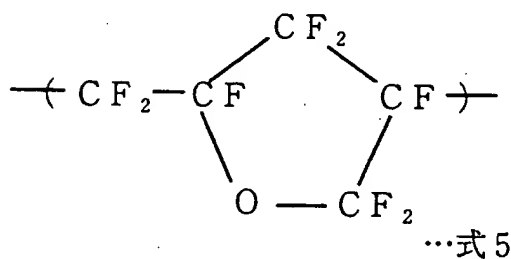


...式3

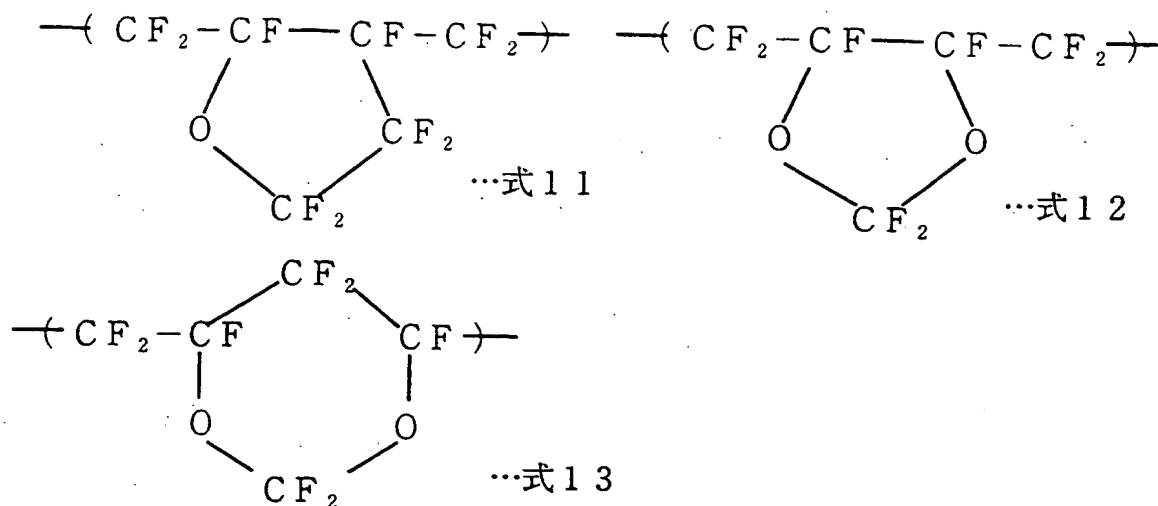


...式4

4. 前記含フッ素重合体は、下記式5～式13のいずれかで表される重合単位を含む請求の範囲2に記載の固体高分子型燃料電池。



15



5. 前記含フッ素重合体は、集電体中に、集電体全質量の0.001～60%含まれる請求の範囲1、2、3又は4に記載の固体高分子型燃料電池。
6. 前記多孔質シートは、炭素質材料からなる請求の範囲1、2、3、4又は5に記載の固体高分子電解質型燃料電池。
7. 前記多孔質シートは、厚さが0.1～1mmであり、かつ空隙率が30～90%である請求の範囲1、2、3、4、5又は6に記載の固体高分子電解質型燃料電池。
8. イオン交換膜からなる固体高分子電解質の両面に触媒層を配置し、さらに該触媒層の外側に多孔質シートからなる集電体を配置する固体高分子電解質型燃料電池の製造方法において、前記集電体は、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体を溶媒に溶解した溶液を前記多孔質シートに含浸させることにより、又は噴霧することにより、前記多孔質シートに前記含フッ素重合体を付着させて得ることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。
9. 前記多孔質シートに前記含フッ素重合体を付着させた後、前記多孔質シートを100～250℃で加熱する請求の範囲8に記載の固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。
10. 前記溶媒は含フッ素溶媒であり、前記溶液の溶質濃度は前記溶液全質量の0.01～50%である請求の範囲8又は9に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L hydrophobic, waterproof

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-320611, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0014] to [0015], [0021], [0026], [0028], [0034] (Family: none)	1-10
Y	JP, 10-12250, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16.01.98), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0013] to [0016], [0026] to [0028], [0035] (Family: none)	1-10
Y	JP, 9-265996, A (Mazda Motor Corporation), 07 October, 1997 (07.10.97), Par. Nos. [0013] to [0014]; Fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP, 8-255619, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims 1 to 3, 6; Fig. 1 (Family: none)	1-10
EA	JP, 2000-67874, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2000 (18.04.00)

Date of mailing of the international search report
02 May, 2000 (02.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00323

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-62687, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 12 March, 1993 (12.03.93), Claim 1 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/00323

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C 1⁷ H 0 1 M 8 / 0 2, H 0 1 M 8 / 1 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C 1⁷ H 0 1 M 8 / 0 2, H 0 1 M 8 / 1 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L hydrophobic, waterproof

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-320611, A (旭硝子株式会社), 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 【請求項1】 - 【請求項3】, 【0014】 - 【0015】, 【0021】, 【0026】, 【0 028】, 【0034】 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 10-12250, A (旭硝子株式会社), 16. 1月. 1 998 (16. 01. 98), 【請求項1】 - 【請求項2】, 【0 013】 - 【0016】, 【0026】 - 【0028】, 【003 5】 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榊原 貴子

4X

9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-265996, A (マツダ株式会社), 07. 10月. 1997 (07. 10. 97), 【0013】 - 【0014】, 第 1図 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, 8-255619, A (松下電気工業株式会社) 01. 10 月. 1996 (01. 10. 96), 【請求項1】 - 【請求項 3】, 【請求項6】, 第1図 (ファミリーなし)	1-10
EA	JP, 2000-67874, A (松下電器産業株式会社), 0 3. 3月. 2000 (03. 03. 00), 【請求項1】、第1図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 5-62687, A (松下電器産業株式会社), 12. 3 月. 1993 (12. 03. 93), 【請求項1】 (ファミリーな し)	1-10

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference AB-150	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00323	International filing date (day/month/year) 24 January 2000 (24.01.00)	Priority date (day/month/year) 25 January 1999 (25.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 8/02, 8/10		
Applicant ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
OCT - 4 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

Date of submission of the demand 21 August 2000 (21.08.00)	Date of completion of this report 25 April 2001 (25.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00323

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/00323**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 9-320611, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 December 1997 (12.12.97); claims and paragraphs [0014]-[0015], [0021], [0026], [0028] and [0034]

Document 2: JP, 9-265996, A (Mazda Motor Corporation), 7 October 1997 (07.10.97); claims and paragraphs [0013]-[0015]

Document 3: JP, 8-255619, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 1 October 1996 (01.10.96); claims and paragraphs [0010]-[0011]

Claims 1-6 and 8-10

The inventions disclosed in Claims 1-6 and 8-10 do not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2, cited in the international search report.

The inventions in Documents 1 and 2 both relate to solid polymer type fuel cells; therefore, a person skilled in the art could easily conceive of using the feature of adhering a solution of a fluoropolymer which has substantially no ion-exchangeable groups and is soluble in a solvent, as disclosed in Document 1, for water-repellent treatment of the carbon cloth in a solid polymer type fuel cell disclosed in Document 2.

Claim 7

The invention described in Claim 7 does not involve an inventive step in the light of Documents 1, 2 and 3, cited in the international search report.

The inventions of Documents 1, 2 and 3 all relate to solid polymer type fuel cells; therefore, in using the feature of adhering a solution of a fluoropolymer which has substantially no ion-exchangeable groups and is soluble in a solvent, as disclosed in Document 1, for water-repellent treatment of the carbon cloth in a solid polymer type fuel cell disclosed in Document 2, a person skilled in the art could easily conceive of also making the voidage of the gas diffusion layer 50-90% as disclosed in Document 3, considering ease of gas diffusion after rendering the gas diffusion layer water-repellent.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SEMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Building
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku
Tokyo 101-0042
JAPON

Date of mailing (day/month/year)
24 March 2000 (24.03.00)

Applicant's or agent's file reference
AB-150

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP00/00323

International filing date (day/month/year)
24 January 2000 (24.01.00)

International publication date (day/month/year)
Not yet published

Priority date (day/month/year)
25 January 1999 (25.01.99)

Applicant

ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED et al

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.**
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.**

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
25 Janu 1999 (25.01.99)	11/16326	JP	10 Marc 2000 (10.03.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Somsak Thiphrakesone

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

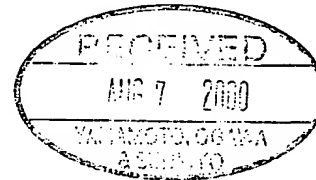
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SENMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Building
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku
Tokyo 101-0042
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)		
Applicant's or agent's file reference AB-150		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/00323	International filing date (day/month/year) 24 January 2000 (24.01.00)	
		Priority date (day/month/year) 25 January 1999 (25.01.99)
Applicant ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
JP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 27 July 2000 (27.07.00) under No. WO 00/44060

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L hydrophobic, waterproof

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-320611, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0014] to [0015], [0021], [0026], [0028], [0034] (Family: none)	1-10
Y	JP, 10-12250, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16.01.98), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0013] to [0016], [0026] to [0028], [0035] (Family: none)	1-10
Y	JP, 9-265996, A (Mazda Motor Corporation), 07 October, 1997 (07.10.97), Par. Nos. [0013] to [0014]; Fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP, 8-255619, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims 1 to 3, 6; Fig. 1 (Family: none)	1-10
EA	JP, 2000-67874, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2000 (18.04.00)Date of mailing of the international search report
02 May, 2000 (02.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00323

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-62687, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 12 March, 1993 (12.03.93), Claim 1 (Family: none)	1-10

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔PCT 18 条、PCT 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 AB-150	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/00323	国際出願日 (日.月.年) 24.01.00	優先日 (日.月.年) 25.01.99
出願人 (氏名又は名称) 旭硝子株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☒ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L hydrophobic, waterproof

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-320611, A (旭硝子株式会社), 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 【請求項1】 - 【請求項3】, 【0014】 - 【0015】, 【0021】, 【0026】, 【0028】, 【0034】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, 10-12250, A (旭硝子株式会社), 16. 1月. 1 998 (16. 01. 98), 【請求項1】 - 【請求項2】, 【0013】 - 【0016】, 【0026】 - 【0028】, 【0035】 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
18. 04. 00

国際調査報告の発送日
02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
榊原 貴子



4 X 9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-265996, A (マツダ株式会社), 07. 10月. 1997 (07. 10. 97), 【0013】-【0014】, 第 1図 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 8-255619, A (松下電気工業株式会社) 01. 10 月. 1996 (01. 10. 96), 【請求項1】-【請求項 3】, 【請求項6】, 第1図 (ファミリーなし)	1-10
EA	J P, 2000-67874, A (松下電器産業株式会社), 0 3. 3月. 2000 (03. 03. 00), 【請求項1】、第1図 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 5-62687, A (松下電器産業株式会社), 12. 3 月. 1993 (12. 03. 93), 【請求項1】 (ファミリーな し)	1-10

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 18 MAY 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 AB-150 の書類記号	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/00323	国際出願日 (日.月.年) 24.01.00	優先日 (日.月.年) 25.01.99	
国際特許分類 (IPC) Int. C1' H01M8/02, H01M8/10			
出願人 (氏名又は名称) 旭硝子株式会社			

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.08.00	国際予備審査報告を作成した日 25.04.01		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原 賢一 (印)	4 X	2930
		電話番号 03-3581-1101 内線 6725	

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-10	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-10	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-10	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP, 9-320611, A (旭硝子株式会社), 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 【特許請求の範囲】、【0014】-【0015】、【0021】、【0026】、【0028】、【0034】

文献2: JP, 9-265996, A (マツダ株式会社), 07. 10月. 1997 (07. 10. 97), 【特許請求の範囲】、【0013】-【0015】

文献3: JP, 8-255619, A (松下電器産業株式会社), 01. 10月. 1996 (01. 10. 96), 【特許請求の範囲】、【0010】-【0011】

請求の範囲1-6、8-10

請求の範囲1-6、8-10に記載された発明は、国際調査報告で提示した文献1および国際調査報告で提示した文献2より進歩性を有しない。

文献1記載の発明と文献2記載の発明は、いずれも固体高分子型燃料電池に関するものである。文献2記載の固体高分子型燃料電池におけるカーボンを撥水処理する際に、文献1記載のイオン交換基を実質上有しない溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液を付着させるという構成を適用することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。

請求の範囲7

請求の範囲7に記載された発明は、文献1、文献2、および、国際調査報告で提示した文献3より進歩性を有しない。

文献1記載の発明と文献2記載の発明と文献3記載の発明は、いずれも固体高分子型燃料電池に関するものである。文献2記載の固体高分子型燃料電池におけるカーボンを撥水処理に、文献1記載のイオン交換基を実質上有しない溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液を付着させるという構成を適用するに際して、文献3に記載される、ガス拡散層を撥水化する際にガス拡散性を考慮してガス拡散層の空隙率を50~90%とするということを併用することは、当業者にとって容易になし得たものである。